

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064249

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C07C303/44
B01J 41/04
C07C309/04

(21)Application number : 2000-201351

(71)Applicant : ATOFINA

(22)Date of filing : 03.07.2000

(72)Inventor : GANCET CHRISTIAN

(30)Priority

Priority number : 99 9909712 Priority date : 27.07.1999 Priority country : FR

(54) PURIFICATION OF ALKANESULFONIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for the purification of an alkanesulfonic acid.

SOLUTION: This process for the purification of an alkanesulfonic acid in order to reduce the content of sulfuric acid therein and, incidentally, that of anions other than the alkanesulfonate anion, comprises at least one stage in which an aqueous solution of the alkanesulfonic acid to be purified is brought into contact with a basic anion-exchange resin. The content of the alkanesulfonic acid in the aqueous solution to be purified is between 60 and 80% and preferably in the region of 70%. The resin used is the one comprising quaternary ammonium functional groups, preferably in the chloride form. The contact operation is carried out at a temperature not exceeding that resulting in decomposition of the resin, advantageously at a temperature of less than 80° C and preferably at room temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-64249
(P2001-64249A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 303/44		C 0 7 C 303/44	
B 0 1 J 41/04		B 0 1 J 41/04	H
C 0 7 C 309/04		C 0 7 C 309/04	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-201351 (P2000-201351)	(71) 出願人	500314452 アトフィナ フランス国、92800・ピュトー、クール・ ミシュレー、4・エ・8、ラ・デフアン ス・10
(22) 出願日	平成12年7月3日 (2000.7.3)	(72) 発明者	クリスチャン・ガンセ フランス国、64140・ロン、リュ・ドウ・ ラ・デイグ・4
(31) 優先権主張番号	9 9 0 9 7 1 2	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄 (外3名)
(32) 優先日	平成11年7月27日 (1999.7.27)		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 アルカンスルホン酸の精製

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、アルカンスルホン酸を精製する方法に関する。

【解決手段】 アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を低下させるために、アルカンスルホン酸の水溶液を塩基性アニオン交換樹脂と接触させる。更に詳しくは、本発明は、70%メタンスルホン酸の精製に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 精製しようとするアルカンスルホン酸の水溶液を塩基性アニオン交換樹脂に接触させる少なくとも 1 つの段階を含む、アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率および付随的にアルカンスルホネートアニオン以外のアニオンの含有率を低下させるためにアルカンスルホン酸を精製する方法。

【請求項 2】 前記精製しようとする水溶液中のアルカンスルホン酸の含有率が 60～80%の間、好ましくは 70%の域である、請求項 1 に記載の精製方法。

【請求項 3】 好ましくは塩化物の形態を取った第四アンモニウム官能基を含む樹脂を利用する、請求項 1 または 2 に記載の精製方法。

【請求項 4】 樹脂の分解を生じる温度未満、有利には 80℃未満の温度、好ましくは室温で接触操作を行う、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の精製方法。

【請求項 5】 前記処理しようとする液体の時間処理量 (bv) / 樹脂体積が 0.1～5 の間、好ましくは 2.5 未満、有利には多くとも 0.5 に等しい、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の精製方法。

【請求項 6】 前記接触操作の後、得られた生成物をストリッピング段階に供する、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の精製方法。

【請求項 7】 前記ストリッピングを真空下で 25～120℃、好ましくは 30～80℃の範囲の温度において行う、請求項 6 に記載の精製方法。

【請求項 8】 前記精製しようとするアルカンスルホン酸が 1～12 個の炭素原子を含み、好ましくはメタンスルホン酸である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の精製方法。

【請求項 9】 出発材料が約 70 重量%のメタンスルホン酸を含む水溶液である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スルホン酸の分野に関し、更に詳しくは、アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を低下させる目的のためにメタンスルホン酸 (MSA) などのアルカンスルホン酸を精製することに関する。

【0002】

【従来の技術】 アルカンスルホン酸、更に詳しく MSA は、エステル化触媒として、また導電金属のメッキにおいて有用である。

【0003】 対応するチオール酸の酸化、ハロゲン化アルカンスルホン酸の加水分解、あるいはジメチルジスルフィドの酸化によるこれら酸の合成は、使用中にその存在そのものが厄介なものであると判明しうる種々の不純物を発生させる。これは、特に、MSA 中に数百～数千 ppm の範囲の濃度で検出することができると共に導電金

属のメッキにおける MSA の使用においてその存在そのものが有害である硫酸に関する場合である。導電金属のメッキ用途の場合、商業的規格は 150 ppm 未満の硫酸含有率を要求している。

【0004】 塩酸などの他の不純物と異なり、硫酸はストリッピングによって除去することができない。硫酸を除去する種々の方法が知られているが、物理的 (分別結晶化または微小濾過膜を介する分離) または化学的 (アルカリ土類金属硫酸塩の沈降、 H_2SO_4 の選択的電気化学還元または硫化水素による H_2SO_4 の選択的還元) の別に拘らず、これらの方法で満足な結果を与えるものはない。

【0005】 アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率は、アルカンスルホン酸を塩基性アニオン交換樹脂と接触させることにより大幅に低下させることができることが今見出された。

【0006】 塩基性樹脂、特に強塩基性樹脂が、対象アニオンの性質およびこのアニオンが帯びることが可能な電荷の潜在的な数に応じて決まる変動しうる親和力で種々のアニオンを結合させることが可能であることを当業者は知っている。

【0007】 これに反して、塩基性アニオン交換樹脂が、高い濃度のアルカンスルホン酸 (例えば MSA) 中に低濃度で存在する硫酸を選択的に結合することが可能であることは驚くべきことである。これは、アルカンスルホン酸の高い濃度がいかなる選択性も発現させないようにすることが予想され得たからである。本質的にあまり好都合ではない条件下で、この高度に酸性の媒体中で硫酸が場合によってイオン化されないの、樹脂上に存在する対イオンで交換されなければならないために、なおいっそう選択性が発現されない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の主題は、精製しようとするアルカンスルホン酸の水溶液を塩基性アニオン交換樹脂に接触させる少なくとも 1 つの段階を含むことを特徴とする、アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率および付随的にアルカンスルホネートアニオン以外のアニオンの含有率を低下させるためにアルカンスルホン酸を精製する方法である。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明による方法は先ず、第 1 に MSA の精製を対象としているが、あらゆる水混和性アルカンスルホン酸の精製、特に 12 個以下の炭素原子を含む酸、より特に 4 個以下の炭素原子を含む酸、例えば、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸および *n*-ブタンスルホン酸の精製にも利用することができる。

【0010】 精製しようとするアルカンスルホン酸の水溶液中のアルカンスルホン酸の重量含有率は、広い範囲 (10～90%、酸の性質に応じて決まる) 内で異なり

うるが、有利には60～80%の間、一般に約70%（商業的MSA溶液の通常の含有率）の域である。

【0011】本発明による方法の実施において用いようとする塩基性アニオン交換樹脂はよく知られており市販されている。第二級アミン（例えば、ジアルキルアミノ）官能基をもつ樹脂などの弱塩基性樹脂を利用することができるが、第四級アンモニウム官能基、特に $-N^+R_3$ 基（式中、Rは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、好ましくはメチルである）をもつ樹脂などの強塩基性樹脂を用いることが好ましい。これらの官能基は、一般には、マクロ多孔質構造をもつポリスチレンージビニルベンゼンコポリマーに結合される。本発明による好ましいアニオン交換樹脂は、レジンデイオン（Company Resindion）が商品名Diaion（登録商標）HPA25で、およびロームアンドハース（Company Rohm & Haas）が商品名Amberlite（登録商標）IRA92で販売しているものである。

【0012】これらの樹脂は、一般に熱的にあまり安定ではない。この理由のために、これらの樹脂は、精製しようとするアルカンスルホン酸の水溶液と樹脂の分解を生じる温度未満で接触しなければならない。分解を生じる温度未満は一般に120℃未満であり、従って本発明による方法は、有利には、80℃未満、好ましくは室温で行われる。

【0013】精製しようとするアルカンスルホン酸と接触させ、知られた適切ないずれかの手段により（特に、濾過、抽出および遠心処理などにより）分離した後、精製された溶液をストリッピングすることにより硫酸塩ア

- 主鎖 : スチレンージビニルベンゼンコポリマー
- 全交換容量 : $\geq 0.6 \text{ eq/l}$
- 水分保持率 : 58～68%
- 最大使用温度 : 100℃
- 比重 : 630g/l

処理されたMSA溶液は、70%のMSAおよび約450ppmの硫酸を含むMSA-水の混合物であった。

【0017】異なる2つの処理量（bv）、すなわち精製しようとするMSAのそれぞれ10および50ml/hに対応する0.5および2.5で試験を行った。

V (ml)	bv=0.5	bv=2.5
	[H ₂ SO ₄] ppm	[H ₂ SO ₄] ppm
10	20	19.5
20	22	29
30	25	51.2
40	35	86
50	71	131.7

【0020】実施例2

硫酸約1900ppmを含む70%MSA溶液を用いて0.5の処理量（bv）で実施例1を繰り返した。

ニオンと塩化物アニオンの交換により生成された硫酸を容易に除去できるので、樹脂を塩化物の形態で用いることが好ましい。この操作は、真空下および加温条件下（25～120℃、好ましくは30～80℃）で、任意に蒸気を添加しながら行うことができる。かくして、MSAの場合、100ppm未満の硫酸および10ppm未満の塩酸を含む酸を得ることが可能である。

【0014】精製の効率は、明らかに、アルカンスルホン酸の水溶液が塩基性樹脂と接触している時間、および塩基性樹脂の飽和の状態に応じて決まる。樹脂の体積に対する処理しようとする液体の体積である時間処理量（bv）は、0.1～5の範囲であることが可能であるが、2.5未満のbv値、好ましくは多くとも0.5に等しいbv値で精製を行うことが有利である。

【0015】本発明を限定せずに説明する以下の実施例において、百分率およびppmを重量で表す。用いた実験装置は、精製しようとするMSAのレシーバーからフィードするぜん動性ポンプ、20mlのアニオン交換樹脂を含むガラスカラムおよびこのカラムの出口にある精製MSA用の受け器からなっていた。

【0016】

【実施例】実施例1

サイズ0.3～0.35mm（有効サイズ）で均一性係数1.5以下のビーズ状Diaion（登録商標）HPA25樹脂を利用した。C1°の形態でトリメチルアンモニウム基を含む高多孔度のこの強塩基性樹脂は以下の特性を示す。

【0018】処理されたMSAの体積（V、単位ml）の関数として硫酸の濃度を示している以下の表において、得られた結果をまとめる。

【0019】

【表1】

【0021】得られた結果を以下の表にまとめる。

【0022】

【表2】

5

6

V (ml)	5	10	32	42	52
[H ₂ SO ₄] ppm	<5	33	45	130	434

【0023】実施例3

Diaion (登録商標) HPA25樹脂をAmberlite (登録商標) IRA92樹脂で置き換えて、2.5の処理量 (bv) で実施例1を繰り返した。ジアルキルアミノ基を含むこの弱塩基性樹脂は以下の特性を示す。

- 主鎖 : マクロ多孔質ポリスチレン
- 全交換容量 : $\geq 1.6 \text{ eq/l}$

—水分保持率 : 40～50%

—最大使用温度 : 90℃

—比重 : 620～690 g/l

—物理的外観 : 有効寸法 $\geq 450 \mu\text{m}$ および均一性係数 ≤ 1.8 のビーズ

10 結果を以下の表にまとめる。

【0024】

【表3】

V (ml)	10	20	40
[H ₂ SO ₄] ppm	18	65	151

20

30

40

50

【外国語明細書】

1. Title of Invention

PURIFICATION OF ALKANESULPHONIC ACIDS

2. Claims

1. Process for the purification of an alkanesulphonic acid in order to reduce the content of sulphuric acid therein and, incidentally, that of anions other than the alkanesulphonate anion, characterized in that it comprises at least one stage in which an aqueous solution of the alkanesulphonic acid to be purified is brought into contact with a basic anion-exchange resin.

2. Process according to Claim 1, in which the content of alkanesulphonic acid in the aqueous solution to be purified is between 60 and 80% and preferably in the region of 70%.

3. Process according to Claim 1 or 2, in which use is made of a resin comprising quaternary ammonium functional groups, preferably in the chloride form.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, in which the contacting operation is carried out at a temperature not exceeding that resulting in decomposition of the resin, advantageously at a temperature of less than 80°C and preferably at room temperature.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, in which the hourly throughput (bv) of liquid to be treated per volume of resin is between 0.1 and 5, preferably less than 2.5 and advantageously at most equal to 0.5.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, in which, after the contacting operation, the resulting product is subjected to a stripping stage.

7. Process according to Claim 6, in which the stripping is carried out under vacuum and at a temperature ranging from 25 to 120°C, preferably from 30 to 80°C.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, in which the alkanesulphonic acid to be purified comprises from 1 to 12 carbon atoms and is preferably methanesulphonic acid.

9. Process according to one of Claims 1 to 7, in which the starting material is an aqueous solution comprising approximately 70% by weight of methanesulphonic acid.

3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to the field of sulphonic acids and has more particularly as subject-matter the purification of alkanesulphonic acids, such as methanesulphonic acid (MSA), for the purpose of reducing the content of sulphuric acid therein.

Alkanesulphonic acids and more particularly MSA are of use as esterification catalysts and in the plating of conductive metals.

The synthesis of these acids by oxidation of the corresponding thiol, by hydrolysis of an alkanesulphonyl halide or by oxidation of dimethyl disulphide generates various impurities, the presence of which can prove to be a nuisance during use. This is particularly the case for sulphuric acid, which can be found in MSA at concentrations ranging from a few hundred to a few thousand ppm and whose presence is harmful in the use of MSA in the plating of conductive metals; for this application, the commercial specification requires a sulphuric acid content of less than 150 ppm.

In contrast to other impurities, such as hydrochloric acid, sulphuric acid cannot be removed by stripping. Various methods for removing sulphuric acid are known but none of these methods, whether physical (fractional crystallization or separation through a nanofiltration membrane) or chemical (precipitation of

alkaline earth metal sulphates, selective electrochemical reduction of H_2SO_4 or selective reduction of H_2SO_4 by hydrogen sulphide) gives a satisfactory result.

It has now been found that the content of sulphuric acid in an alkanesulphonic acid can be greatly reduced by bringing the latter into contact with a basic anion-exchange resin.

A person skilled in the art knows that basic resins, in particular strong basic resins, are capable of attaching the various anions with a variable affinity which depends on the nature of the anion under consideration and on the potential number of charges capable of being carried by this anion.

It is, on the other hand, surprising for a basic anion-exchange resin to be able to selectively attach sulphuric acid present at low concentration in a highly concentrated alkanesulphonic acid (for example MSA). This is because it might have been expected that a high concentration of alkanesulphonic acid would prevent any selectivity from being expressed, all the more so since, in this highly acidic medium, the sulphuric acid is probably not ionized and must therefore be exchanged with the counterion present on the resin under conditions which are a priori not very favourable.

A subject-matter of the invention is therefore a process for the purification of an alkanesulphonic acid in order to reduce the content of sulphuric acid therein and, incidentally, that of anions other than the alkanesulphonate anion, characterized in that it comprises at least one stage in which an aqueous solution of the alkanesulphonic acid to be purified is brought into contact with a basic anion-exchange resin.

Although the process according to the invention is, in the first place, targeted at the purification of MSA, it can also be applied to that of any water-miscible alkanesulphonic acid, in particular acids comprising up to 12 carbon atoms and more particularly those comprising up to 4 carbon atoms, such as ethanesulphonic acid, n-propanesulphonic acid and n-butanesulphonic acid.

The content by weight of alkanesulphonic acid in the aqueous solution of alkanesulphonic acid to be purified can vary within wide limits (10 to 90%, depending on the nature of the acid) but it is advantageously between 60 and 80% and generally in the region of 70% (usual content of commercial MSA solutions).

The basic anion-exchange resins to be used in the implementation of the process according to the invention are well known and are commercially

17

available. Use may be made of weak basic resins, such as those carrying secondary amine (for example dialkylamino) functional groups, but it is preferable to employ strong basic resins, such as those carrying quaternary ammonium functional groups, in particular $-N^{\oplus}R_3$ groups where R is a C_1 to C_4 alkyl radical, preferably methyl. These functional groups are generally attached to a polystyrene-divinylbenzene copolymer with a macroporous structure. The preferred anion-exchange resins according to the invention are those sold under the name Diaion[®] HPA25 by the Company Resindion and under the name Diaion[®] HPA92 by the Company Rohm & Haas.

18

These resins are generally not very stable thermally. For this reason, they must be brought into contact with the aqueous solution of alkanesulphonic acid to be purified at a temperature not exceeding that resulting in decomposition of the resin. The latter is generally below 120°C ; consequently, the process according to the invention is advantageously carried out below 80°C and preferably at room temperature.

It is preferable to use resins in their chloride form as, after bringing into contact with the alkanesulphonic acid to be purified and separating by any appropriate known means (in particular by filtration, percolation, centrifuging, and the like), the hydrochloric acid formed by the exchange of the

sulphate and chloride anions can be easily removed by stripping the purified solution. This operation can be carried out under vacuum and under warm conditions (25 to 120°C, preferably from 30 to 80°C), optionally with addition of steam. In the case of MSA, it is thus possible to obtain an acid comprising less than 100 ppm of sulphuric acid and less than 10 ppm of hydrochloric acid.

The efficiency of the purification obviously depends on the time during which the aqueous solution of alkanesulphonic acid is brought into contact with the basic resin and on the state of saturation of the latter. The throughput (bv), which is the volume of liquid to be treated with respect to the volume of resin and per hour, can range from 0.1 to 5 but it is advantageous to carry out the purification at a value bv of less than 2.5 and preferably at most equal to 0.5.

In the following examples, which illustrate the invention without limiting it, the percentages and ppm are expressed by weight. The experimental device used was composed of a peristaltic pump, feeding, from a reservoir of MSA to be purified, a glass column comprising 20 ml of anion-exchange resin, and, at the outlet of this column, of a receptacle for the purified MSA.

EXAMPLE 1

Use was made of the Diaion[®] HPA25 resin in the form of beads with a size of 0.3-0.35 mm (effective size) and with a uniformity coefficient ≤ 1.5 . This strong basic resin of high porosity comprising trimethylammonium groups in the Cl^{\ominus} form exhibits the following characteristics:

- backbone : styrene-divinylbenzene
copolymer
- total exchange
capacity : ≥ 0.6 eq/l
- water retention : 58-68%
- maximum
temperature of use : 100°C
- density : 630 g/l

The MSA solution treated was an MSA-water mixture comprising 70% of MSA and approximately 450 ppm of sulphuric acid.

The tests were carried out at two different throughputs (bv), namely 0.5 and 2.5, corresponding respectively to 10 and 50 ml/h of MSA to be purified.

The results obtained are collated in the following table, which shows the concentration of sulphuric acid as a function of the volume (V in ml) of MSA treated.

V (ml)	bv = 0.5	bv = 2.5
	[H ₂ SO ₄] ppm	[H ₂ SO ₄] ppm
10	20	19.5
20	22	29
30	25	51.2
40	35	86
50	71	131.7

EXAMPLE 2

Example 1 was repeated at a throughput (bv) of 0.5 and using a 70% MSA solution comprising approximately 1900 ppm of sulphuric acid.

The results obtained are collated in the following table.

V (ml)	5	10	32	42	52
[H ₂ SO ₄] ppm	< 5	33	45	130	434

EXAMPLE 3

Example 1 was repeated at a throughput (bv) of 2.5, the Diaion® HPA25 resin being replaced with Amberlite® IRA92 resin. This weakly basic resin comprising dialkylamino groups exhibits the following characteristics:

- backbone : macroporous polystyrene
- total exchange capacity : ≥ 1.6 eq/l
- water retention : 40-50%

- maximum
temperature of use : 90°C
- density : 620-690 g/l
- physical
appearance : beads with an
effective size $\geq 450 \mu\text{m}$
and a uniformity
coefficient ≤ 1.8

The results are collated in the following
table:

V (ml)	10	20	40
[H ₂ SO ₄] ppm	18	65	151

20

1. Abstract

In order to reduce the content of sulphuric acid in an alkanesulphonic acid, an aqueous solution of the latter is brought into contact with a basic anion-exchange resin.

The invention relates more particularly to the purification of 70% methanesulphonic acid.